

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-304257  
 (43) Date of publication of application : 21.11.1995

(51) Int.CI. B41M 5/26  
 G11B 7/24

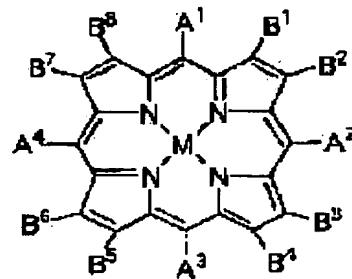
(21) Application number : 06-098500 (71) Applicant : SONY CORP  
 (22) Date of filing : 12.05.1994 (72) Inventor : MATSUZAWA YOKO  
 ICHIMURA KUNIHIRO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING AND REPRODUCTION APPARATUS

## (57) Abstract:

PURPOSE: To enable optical recording of high sensitivity within a blue light region by forming the recording layer formed on a transparent substrate and enabling the optical recording and reproduction of data from a specific porphyrine derivative and a polymer having a molecular structure having orientation capacity with respect to the porphyrine derivative in its side chain.

CONSTITUTION: An optical recording medium performing the recording and reproduction of data by the irradiation with laser beam is obtained by forming a recording layer enabling the optical recording and reproduction of data on a transparent substrate. This recording layer is formed from a porphyrine derivative represented by formula 1418 [wherein A1-A4 and B1-B8 are hydrogen, a phenyl group, an alkyl group or a cyclic hydrocarbon group, Bn-Bn+1 (n: 1,3,5,7) may be bonded in a cyclic form by C4H4 and M is two or four protons or one metal atom] and a polymer having a molecular structure having orientation capacity in its side chain. In this optical recording layer optical recording high in sensitivity within a blue light region is enabled by utilizing a large absorbing member.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2000  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3451715  
 [Date of registration] 18.07.2003  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

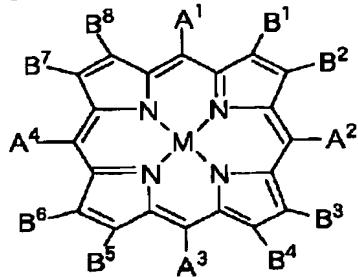
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the optical recording medium with which informational record and playback are characterized by, as for \*\*\*\*, coming to form a recording layer, and the above-mentioned recording layer consisting of the molecular compound and macromolecule with which it has coordination ability to the porphyrin derivative shown by \*\* 1, and said porphyrin derivative optically on a transparence substrate.

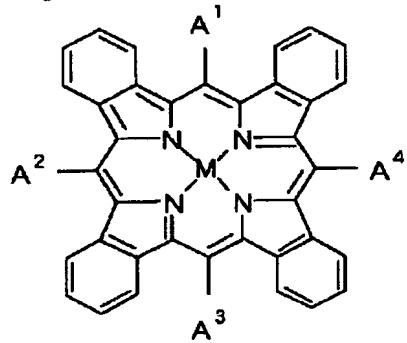
## [Formula 1]



(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>～B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、アリル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していくてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

[Claim 2] The optical recording medium according to claim 1 characterized by a porphyrin derivative being the tetra-benzoporphin shown by \*\* 2.

## [Formula 2]



(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。  
Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子を表す。)

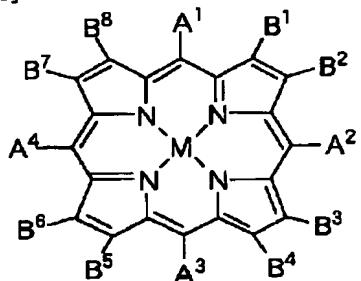
[Claim 3] The optical recording medium according to claim 2 with which tetra-benzoporphin is characterized by being a zinc complex.

[Claim 4] claim 1 characterized by performing record on the record wavelength of 400-500nm - claim 3 -- either -- the optical recording medium of a publication.

[Claim 5] In the optical pickup which consists of a laser light source, a lens, and a photodetector, and the optical recording regenerative apparatus which consists of optical recording media which counter with the objective lens of this optical pickup, and are arranged The laser wavelength of the above-mentioned laser light source is 400-500nm.

The above-mentioned optical recording medium The optical recording regenerative apparatus characterized by being the thing in which it comes to form the recording layer which consists of the molecular compound and macromolecule which have coordination ability on a transparency substrate to the porphyrin derivative shown by \*\* 3, and said porphyrin derivative.

[Formula 3]



(ただし、式中 A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>～B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、アリル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7) がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the optical recording medium which uses especially organic coloring matter as a record ingredient about the optical recording medium and optical recording regenerative apparatus with which informational record and playback are performed optically.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optical recording medium which performs informational record playback by the exposure of laser light can narrow the width of recording track as compared with a magnetic-recording medium etc., and research is briskly done in order to be observed as a record medium for extensive information preservation and to aim at improvement in the amount of recording information, since high density record is possible.

[0003] Generally, as a laser light which performs record and playback to such an optical recording medium, the thing of red - an infrared region is used and the record medium corresponding to this has spread widely. For example, the disk-like optical recording medium in which the writing by user like the optical recording medium (the so-called CDWO:CD write once) of a postscript mold is possible is also the example.

[0004] This CDWO is considered as the configuration in which the recording layer which consists of organic coloring matter etc. was formed on the substrate, and signal record is usually performed in heat mode. That is, if a laser beam is irradiated at a recording layer, luminous energy will be changed into heat by the light absorption of organic coloring matter, and a pit will be formed by this generated heat. And this pit is detected by the difference of the reflection factor of the part in which the pit concerned when irradiating a laser beam was formed, and the part which is not formed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although [ the conventional CDWO ] the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback is the same, when playback over a long period of time is performed in this case, there is fear of destruction of the record pit by the laser beam for playback or the photodegradation of a recording layer ingredient.

[0006] It is more desirable for the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback to differ, in order to prevent destruction of the record pit by such laser beam for playback and the photodegradation of a recording layer ingredient.

[0007] Moreover, in a laser beam, the diameter of min of a laser spot can make a laser spot small depending on the wavelength as a laser beam with short wavelength. Therefore, in order to make the amount of information which minor diameter-ization of a laser spot has a limit and is recorded on fixed area increase, a device like the so-called super resolution is required of a laser beam with the long wavelength of a red - infrared field.

[0008] In order to make the amount of recording information increase without such a device, it is necessary to short-wavelength-ize the laser beam itself even for example, to a blue glow field (wavelength of 400-500nm).

[0009] Furthermore, the conventional CDWO has low sensibility, and since it corresponds to high-speed record playback, high sensitivity-ization is desired.

[0010] That is, in CDWO, it is shown as a technical problem towards the improvement in dependability, and the formation of high density record that the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback is made to differ, that a laser beam is short-wavelength-ized even for example, to a blue glow field, and that the sensibility of a recording layer is raised.

[0011] There is a porphyrin as one of the ingredients which can solve these technical problems. A porphyrin is the metal complex of the structure which the atomic group configurated, and contains at least 38 pi electrons in a central metal (the number of these pi electrons increases by the substituent).

[0012] In this porphyrin, it has the absorption band originating in those 16 membered-rings (18-piece pi electron system) called a Soret band (soret band) in the short wavelength side in the molecule extinction spectrum. It has the big molar extinction coefficient very much, and the high sensitivity optical recording in a blue glow field is possible for this Soret band at the thing using this big absorption band for which hundreds of thousands are said.

[0013] Moreover, in the recording layer using this porphyrin, it is checked that signal regeneration can be carried out with a modulation factor having no destruction of a record pit and high by making the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for playback differ, and it is expected as a reliable record ingredient for high density record.

[0014] However, it is easy to crystallize from the symmetric property of the structure, and a porphyrin cannot melt

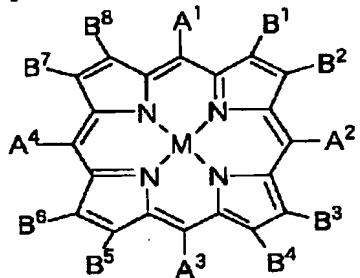
into a solvent easily. For this reason, it is difficult to carry out a spin coat as a solution, and in forming membranes as a recording layer, it must be based on the vacuum deposition method which needs large-scale equipments, such as vacuum devices. For this reason, there is a problem of being disadvantageous for improvement in productivity. [0015] Then, this invention is proposed in view of such the conventional actual condition, signal regeneration of the high sensitivity optical recording can be made possible with a modulation factor having no destruction of a record pit, and high in a blue glow field, and it aims at offering the optical recording regenerative apparatus which moreover applies the optical recording medium and it which can form the recording layer by the spin coat method.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, informational record and playback are characterized by, as for \*\*\*\*, coming to form a recording layer, and the above-mentioned recording layer consisting of the molecular compound and macromolecule which have coordination ability to the porphyrin derivative shown by \*\* 4, and said porphyrin optically [ the optical recording medium of this invention ] on a transparency substrate.

[0017]

[Formula 4]



(ただし、式中 A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>～B<sup>8</sup> は水素、フェニル基、アリル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7) が C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> で環状に結合していくてもよい。M は 2 個もしくは 4 個のプロトン、または 1 個の金属原子である。)

[0018] The optical recording medium with which this invention is applied has structure which was shown in drawing 1. That is, sequential membrane formation of a recording layer 2 and the reflecting layer 3 is carried out on a substrate 1, and it comes to form a protective layer 4 on it further. Record is performed in this optical recording medium by the heat mode method which forms a pit with the heat generated by irradiating a laser beam 5 at a recording layer 2.

[0019] Suppose that the recording layer of such an optical recording medium is constituted from this invention with the molecular compound and macromolecule which have coordination ability to a porphyrin derivative and said porphyrin derivative.

[0020] A porphyrin derivative is expressed with the structure expression of the above-izing 4, and has the powerful sharp absorption band called a Soret band to a blue glow field with a wavelength of 400–500nm.

[0021] The high sensitivity optical recording in a blue glow field is possible by using this big absorption band in the optical recording layer containing a porphyrin derivative. Moreover, signal regeneration can be carried out with a modulation factor having no destruction of a record pit, and high by making the wavelength of the laser beam for record, and the laser beam for playback differ. Therefore, reliable high density record can make.

[0022] The molecular compound and macromolecule which have coordination ability to such a porphyrin derivative and this porphyrin derivative constitute an optical recording layer from this invention. This is for closing formation of the recording layer by the spin coat method, if.

[0023] That is, a porphyrin derivative cannot melt into a solvent easily only in it that it is easy to crystallize from the symmetric property of the structure.

[0024] If this porphyrin derivative is dissolved in a solvent (to some extent low organic solvent of the boiling point) with a molecular compound and a macromolecule with coordination ability, it will dissolve by good solubility, without a porphyrin crystallizing. And if the spin coat of the coloring matter solution prepared in this way is carried out on a substrate, the recording layer excellent in dispersibility without the stack of porphyrins will be formed.

[0025] Moreover, the molecular compound which has the above-mentioned coordination ability to the central metal of a porphyrin derivative has configurated the optical recording layer formed by doing in this way, and the absorption wavelength of a Soret band shifts it to a long wavelength side by this. For this reason, in a porphyrin derivative independent, writing becomes possible also in wavelength with almost no absorption.

[0026] That is, when a ligand configures to the central metal of a porphyrin derivative, change appearing in the ultraviolet-visible absorption spectrum of PORUFIRINN is known well. the Soret band especially above-mentioned [ the change ] — remarkable — appearing — a Soret band — some — a long wave — it shifts to a merit side and the molar extinction coefficient increases.

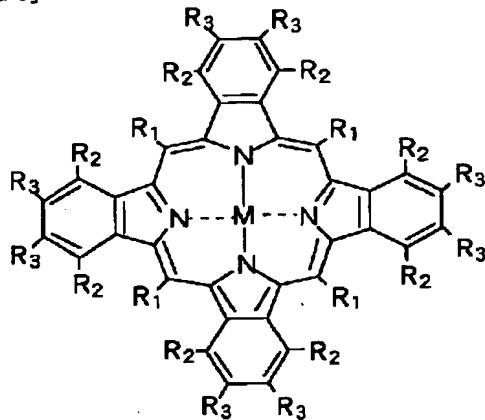
[0027] therefore, the long wave of the Soret band by the ligand of such a porphyrin derivative configuring in the

recording layer with which a porphyrin derivative and a molecular compound with coordination ability coexist — using a long shift and increase of a molar extinction coefficient — a porphyrin derivative — if independent, absorption can be given to wavelength with almost no absorption, and the secondary effect that the degree of freedom of selection of laser beam wavelength spreads is acquired.

[0028] In addition, as a porphyrin derivative, if it has a porphyrin frame, any are sufficient. For example,  $B_n - B_{n+1}$  ( $n: 1, 3, 5, 7$ ) of \*\* 4 is C six H4. The porphyrin derivative which was combined annularly and which is shown by \*\* 5 and the tetra-benzoporphin especially shown by \*\* 6 are desirable. The zinc complex of tetra-benzoporphin is suitable especially.

[0029]

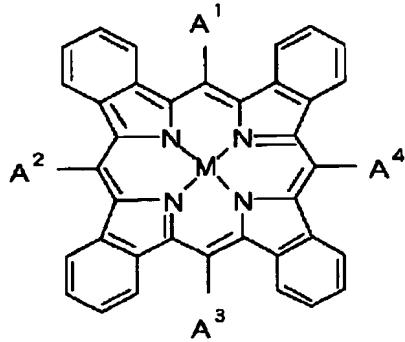
[Formula 5]



(但し、R<sub>1</sub>はH、-、--OMe、--CH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>等あるいは、アルキル基、アリール基等を示し、R<sub>2</sub>はH、-CH<sub>3</sub>、アリール基等を示し、R<sub>3</sub>はH、アルキル基、アリール基、ハロゲン、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>等を示す。MはZn、Mn、Co、Fe、Ni、Cu、Pd等の2価のとなりうる金属である。)

[0030]

[Formula 6]



(ただし、式中A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子を表す。)

[0031] Moreover, as a molecular compound which has coordination ability, phenol derivatives, such as quinoline derivatives, such as pyridine derivatives, such as imidazole derivatives, such as 1-methyl imidazole and 2-methylimidazole, 1-methylpyridine, 2-methylpyridine, and 3-methylpyridine, 1-methyl isoquinoline, and 3-methyl isoquinoline, a PARAME chill phenol, and a PARAMETOKISHI phenol, etc. are mentioned. Each of these molecular compounds carries out axial coordination at the central metal of a porphyrin.

[0032] In addition, the molecular compound with which the presentation ratio of a porphyrin derivative, the molecular compound which has coordination ability, and a macromolecule has porphyrin derivative:coordination ability: It is desirable to set up so that the monomer which constitutes more than monomer =1:50:50 (mole ratio) that

constitutes a macromolecule, i.e., a molecular compound, and a macromolecule may exist by the mole ratio of 50 times or more to both porphyrin derivatives.

[0033] It can be made to distribute good in a recording layer by making a macromolecule contain so that the monomer which constitutes it may exist by the mole ratio of 50 times or more to a porphyrin derivative, without carrying out the stack of the porphyrin. Moreover, by making a molecular compound with coordination ability exist by the mole ratio of 50 times or more to a porphyrin derivative, a porphyrin derivative and a ligand interact good and the formation of long wavelength of a Soret band and increase of a molar extinction coefficient are attained by this.

[0034] Moreover, the monomer which constitutes a macromolecule: As for a molecular compound, it is desirable to set up a presentation ratio so that the monomer which constitutes a macromolecule below 1:2 (mole ratio) may exist by the mole ratio of 1/2 twice or more to a molecular compound. When there are too many amounts of the molecular compound to a macromolecule, there is a possibility that a molecular compound may deposit.

[0035] in addition, the purpose of the light-fast improvement to everything but the molecular compound which has a porphyrin derivative and coordination ability in a recording layer, and a macromolecule — hindered amine, a nickel complex, etc. — the amount within 30 weight sections — 0.1-10 weight section addition may be carried out preferably.

[0036] As for the transparency substrate with which the above recording layers are formed, what is used for the usual optical recording medium is usable, for example, glass, a polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET), etc. are mentioned.

[0037] That for which the reflecting layer is also used in the usual optical recording medium is usable, for example, the vacuum evaporation film of aluminum, the golden vacuum evaporation film, etc. are mentioned.

[0038] Furthermore, a lubricating layer and a protective layer may be prepared in the optical recording medium of this invention for improvement in a transit property, lightfastness, chemical resistance, and abrasion resistance. The ultraviolet curing film obtained by carrying out the spin coat of the ultraviolet-rays hardening resin (for example, a trade name SD 17, the Dainippon Ink chemistry company make), and hardening by UV irradiation as a protective layer is suitable. Moreover, record playback to the above-mentioned optical recording medium is performed by the optical pickup as shown in drawing 2.

[0039] That is, this optical pickup consists of a laser light source 11, a collimator lens 12, the plastic surgery prism 13, an objective lens 14, the quarter-wave length plate 15, a polarization beam splitter 16, and a photodetector 17, and the optical disk 18 with which record playback is performed counters with the above-mentioned objective lens 14, and is arranged.

[0040] The record by this optical pickup condenses circularly laser beam L emitted from the laser light source 11 by passing a collimator lens 12, the plastic surgery prism 13, and an objective lens 14, and is performed by irradiating the optical disk 18 which countered with the objective lens 13 and has been arranged. Luminous energy is changed into heat by the light absorption of the coloring matter which contains the optical disk 18 with which the laser beam condensed circularly was irradiated in a recording layer, and a pit is formed by this generated heat.

[0041] Moreover, playback irradiates the laser beam which condensed circularly similarly at an optical disk 18, leads the reflected light reflected from this optical disk 18 to a photodetector 17 by the quarter-wave length plate 15 and the polarization beam splitter 16, and is performed by detecting that quantity of light change with this photodetector 17. Since the reflection factors of an optical disk 18 differ in the part in which the pit was formed, and the part which is not formed, change of the amount of reflected lights can detect the existence of a pit.

[0042]

[Function] Since the recording layer which consists of the molecular compound and macromolecule which have coordination ability to a porphyrin derivative and this porphyrin has absorption with it, high sensitivity optical recording is made in this blue glow field. [ a porphyrin derivative strong to a 400-500nm blue glow field, and ]

[ sharp ] Moreover, the signal regeneration of a modulation factor having no destruction of a record pit and high is made by making the wavelength of the laser beam for record, and the laser beam for playback differ.

[0043] Moreover, if the porphyrin derivative is together with the molecular compound and macromolecule which have coordination ability, it will dissolve in a solvent by good solubility, without crystallizing. Therefore, even if the above-mentioned recording layer is not based on the vacuum deposition method which needs large-scale equipment, it can be formed with a spin coat method.

[0044] Furthermore, in the above-mentioned recording layer, the molecular compound which has the above-mentioned coordination ability to the central metal of a porphyrin derivative has configurated, and the absorption wavelength of a Soret band shifts to a long wavelength side by this. For this reason, in a porphyrin derivative independent, absorption can be written in also in the wavelength which it has.

[0045]

[Example] The suitable example of this invention is explained based on an experimental result.

[0046] The transparency substrate used by this example and a recording layer ingredient, and a reflecting layer ingredient are shown. In the following examples 1 of an experiment — the example 3 of an experiment, various examination was performed using these ingredients.

[0047] Substrate: Slide glass (it washed in order of Matsunami glass company make however disposer liquid, a mixed acid, and Millipore water)

recording layer ingredient: — porphyrin derivative: — a tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex (Zn [TPTBP]; molecular weight 877)

Ligand: 2-methylimidazole or a 1-methyl-imidazole (1-MeIm, 2-MeIm; Tokyo formation shrine make, molecular

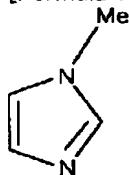
weight 82)

Macromolecule: Polyphenyl methacrylate (the product made from PPhMA;ALDRICH, molecular weight 162)

The structure of 2-methylimidazole, a 1-methyl-imidazole, and polyphenyl methacrylate is shown in \*\* 7, \*\* 8, and \*\* 9, respectively.

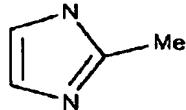
[0048]

[Formula 7]



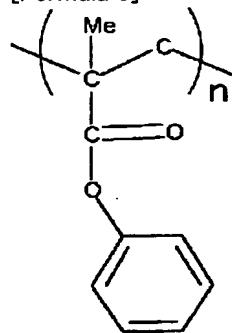
[0049]

[Formula 8]



[0050]

[Formula 9]



[0051] Reflecting-layer ingredient: Au [0052] The example of the one example experiment of an experiment examined the dispersion effect by mixing a macromolecule (polyphenyl methacrylate) to a porphyrin derivative (tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex).

[0053] A tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex and polyphenyl methacrylate were measured and taken by the weight shown in Table 1, it dissolved in methyl-ethyl-ketone 300microl, and the coloring matter solution was prepared.

[0054] The spin coat of this coloring matter solution was carried out on the substrate by rotational frequency 1000rpm using the spinner (product made from MIKASA). And the recording layer was formed by leaving the substrate with which this coloring matter solution was applied in vacuum oven with a temperature of 60 degrees C one whole day and night, and removing a solvent completely, and the sample disk (the sample disk 1 – sample disk 7) was produced.

[0055] Thus, about the produced sample disk 1 – the sample disk 7, the distributed condition of the porphyrin derivative in a recording layer was investigated.

[0056] The distributed condition observed the ultraviolet-visible absorption spectrum about these sample disk 1 – the sample disk 7, and evaluated it from the half-value width in the maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  and  $\lambda_{\text{min}}$ .

[0057] That is, generally an ultraviolet-visible absorption spectrum becomes what is different by the case where it measures by the case where it measures by the molecule independent (dilute-solution middle class), and molecule flocs (solid-state film etc.). By the interaction of molecules, new vibrational level generates the spectrum in molecule floc, and it becomes broadcloth from a molecule independent spectrum. Furthermore, it is a usual state to shift the spectrum in molecule floc to a long wavelength side rather than a molecule independent spectrum.

[0058] Therefore, it can be estimated that a porphyrin derivative does not carry out a stack but is distributing in the good condition in a recording layer with the half-value width in the above-mentioned maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  and  $\lambda_{\text{min}}$ , so that the half-value width in  $\lambda_{\text{max}}$  is so narrow that maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  is in a short wavelength side.

[0059] In addition, the ultraviolet-visible absorption spectrum was observed here using the recording spectrophotometer (a trade name U-3210, the Hitachi measurement company make).

[0060] Maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  of each sample disk is shown in Table 1 with the presentation of a coloring matter solution. Moreover, the relation of the half-value width in a mole ratio and maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  is shown in drawing 3 at drawing 4. [ as opposed to the porphyrin derivative of a monomer

for the relation between the mole ratio to the porphyrin derivative of the monomer which constitutes a macromolecule, and maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  ]

[0061]

[Table 1]

	Zn[TPTBP] (mg)	PPhMA (mg)	最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
サンプルテ1	10	0	446.2
サンプルテ2	10	5	441.0
サンプルテ3	10	10	444.6
サンプルテ4	10	20	440.4
サンプルテ5	10	40	439.2
サンプルテ6	10	80	438.8
サンプルテ7	10	160	438.4

[0062] If maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  is shifted to a short wavelength side and looks at drawing 4 so that the presentation ratio of a macromolecule becomes large so that drawing 3 may be seen and understood, the half-value width in  $\lambda_{\text{max}}$  will become so narrow that the presentation ratio of a macromolecule becomes large.

[0063] From this, by mixing a porphyrin derivative with a macromolecule shows that a stack is stopped and the dispersibility in a recording layer is improved.

[0064] Especially and change of the half-value width in maximum absorption wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  and  $\lambda_{\text{max}}$  Since abbreviation saturation is carried out in the place where the mole ratio of the monomer which constitutes a macromolecule became 50, the presentation ratio of a porphyrin derivative and a macromolecule Porphyrin derivative : As opposed to a porphyrin [ more than monomer =1:50 / it constitutes a macromolecule ] derivative If it sets up so that the monomer which constitutes a giant molecule may exist by the mole ratio of 50 times or more (they are 8 or more times at a weight ratio by the case where they are a tetra-phenyl TETORABENZO porphyrin zinc complex and polyphenyl methacrylate), it comes out enough and a certain thing is understood.

[0065] The example of the two example experiment of an experiment considered change of the ultraviolet-visible absorption spectrum of the porphyrin derivative (tetra-phenyl TETORABENZO porphyrin zinc complex) by mixing a molecular compound (1-methyl-imidazole) with coordination ability.

[0066] It dissolved in toluene by the concentration which shows a tetra-phenyl TETORABENZO porphyrin zinc complex and a 1-methyl-imidazole in Table 2, and the coloring matter solution (the coloring matter solution 1 - coloring matter solution 7) was prepared. And the ultraviolet-visible absorption spectrum was observed about these coloring matter solution. The ultraviolet-visible absorption spectrum of the coloring matter solution 1 - the coloring matter solution 7 is shown in drawing 5 . Moreover, an absorbance with a wavelength [ of this ultraviolet-visible absorption spectrum ] of 460nm is combined with the presentation of a coloring matter solution, and is shown in Table 2.

[0067]

[Table 2]

	Zn[TPTBP] conc. (M)	1-MeIm conc. (M)	460nmでの吸光度 (nm)
色素溶液1	$8.2 \times 10^{-6}$	—	5.098
色素溶液2	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-8}$	5.082
色素溶液3	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-7}$	5.056
色素溶液4	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$	4.657
色素溶液5	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$	3.304
色素溶液6	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-4}$	2.814
色素溶液7	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-3}$	2.709

[0068] As for a Soret band, wavelength and an absorbance change with the presentation ratios of a 1-methyl-imidazole so that drawing 5 may be seen and understood.

[0069] This shows that the ultraviolet-visible absorption spectrum of a porphyrin derivative solution is controllable by making a molecular compound with coordination ability live together.

[0070] The example of the three example experiment of an experiment examined the ultraviolet-visible absorption

spectrum and the write-in property of a recording layer which consist of a molecular compound (2-methylimidazole) and a macromolecule (polyphenyl methacrylate) with a porphyrin derivative (tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex) and coordination ability.

[0071] A tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex, 2-methylimidazole, and polyphenyl methacrylate were measured and taken by the weight shown in Table 3, it dissolved in methyl-ethyl-ketone 300microl (however only the system whose 2-methylimidazole is 80mg methyl-ethyl-ketone 400microl), and the coloring matter solution was prepared.

[0072] The spin coat of this coloring matter solution was carried out on the substrate like the example 1 of an experiment, the solvent was removed, and the recording layer was formed.

[0073] And the reflective film was formed by vapor-depositing gold on this recording layer, and the sample disk (the sample disk 8 - sample disk 13) was produced.

[0074] The ultraviolet-visible absorption spectrum was observed about these sample disk. The ultraviolet-visible absorption spectrum of the sample disk 8 - the sample disk 13 is shown in drawing 6 R> 6. Moreover, the absorbance in maximum absorption wavelength lambda max is shown in Table 3 with the presentation of a coloring matter solution.

[0075]

[Table 3]

	Zn[TPTBP] (mg)	PPhMA (mg)	2-Melm (mg)	最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}}$ での吸光度
サンプルテイク8	10	80	0	0.5214
サンプルテイク9	10	80	5	0.5755
サンプルテイク10	10	80	10	0.6543
サンプルテイク11	10	80	20	0.7894
サンプルテイク12	10	80	40	0.7675
サンプルテイク13	10	80	80	0.7840

[0076] If drawing 6 is seen, the ultraviolet-visible absorption spectrum will have shifted the sample disk with the larger presentation ratio of 2-methylimidazole to a long wavelength side, and the absorbance will rise to the whole.

[0077] By making the molecular compound which has coordination ability also in an actual recording layer from this live together shows that the ultraviolet-visible absorption spectrum of a porphyrin derivative is controllable.

[0078] Especially and change of this ultraviolet-visible absorption spectrum From being saturated with the place where the weight ratio to the tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex of 2-methylimidazole became 4 or more times The presentation ratio of a molecular compound which has a porphyrin derivative and coordination ability porphyrin derivative: — molecular compound = which has coordination ability — so that it may become more than 1:50 (mole ratio) That is, it turns out that what is necessary is just to set up so that the molecular compound which has coordination ability may exist to a porphyrin derivative by the mole ratio of 50 times or more (they are 4 or more times at a weight ratio in the case of a tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex and 2-methylimidazole).

[0079] In addition, the recording layer became cloudy and observation of an ultraviolet-visible absorption spectrum was impossible for the sample disk 13. The amount of mixing of 2-methylimidazole becomes superfluous to polyphenyl methacrylate, and this is considered to have been generated since it was not able to distribute well. Therefore, the monomer from which a macromolecule and the molecular compound which has coordination ability constitute a macromolecule: It is desirable to set up a presentation ratio so that the monomer which constitutes a macromolecule below molecular compound =1:2 (mole ratio) may exist to a molecular compound by the mole ratio of 1/2 twice or more (being a weight ratio in the case of polyphenyl methacrylate and 2-methylimidazole more than equivalence).

[0080] Next, change of the reflection factor spectrum by writing was investigated about the sample disk 12 among the above-mentioned sample disks.

[0081] In addition, as shown in drawing 7, the evaluation system which consists of the optical microscope 25, the microspectrophotometer 26, and the CCD monitor 27 which countered the Ar laser 21, a pulse generator 22, an acoustooptical cell (AOM) 23, and the sample section 24, and have been stationed performed for measurement of the reflectance spectrum of the recording layer by writing and the check of generation of a pit, and generation of a pit.

[0082] Here, the wavelength of Ar laser is 488nm and a laser output is 14mW. The reflectance spectrum before a laser beam exposure and the reflectance spectrum after a laser beam exposure are collectively shown in drawing 8.

[0083] It is checked that the recording layer which a reflectance spectrum is before and after a laser beam exposure, is changing from drawing 8, and consists of the molecular compound and macromolecule which have a porphyrin derivative and coordination ability can be written in by the laser beam with a wavelength of 488nm.

[0084] In addition, the ultraviolet-visible absorption spectrum of the sample disk (comparison disk 2) with which the sample disk (comparison disk 1) and recording layer which a recording layer turns into only from a tetra-phenyl

TETORABENZO porphin zinc complex consist of a tetra-phenyl TETORABENZO porphin zinc complex and polyphenyl methacrylate is shown in drawing 9 and drawing 10, respectively for a comparison.

[0085] Thus, the comparison disk 1 and the comparison disk 2 hardly have absorption in 488nm, but write in and are impossible in a laser beam with a wavelength of 488nm.

[0086]

[Effect of the Invention] So that clearly also from the above explanation the optical recording medium of this invention Optically on a transparency substrate, by coming to form informational record and playback a recording layer, as for \*\*\*\*\*, since the above-mentioned recording layer consists of the molecular compound and macromolecule which have coordination ability to a porphyrin derivative and said porphyrin derivative In a blue glow field, the signal regeneration of a modulation factor having no destruction of a record pit and high can make [ high sensitivity optical recording ] it possible, and, moreover, it can write in in the wavelength which membrane formation of the record film by the spin coat method is possible, and has almost no absorption by the porphyrin derivative independent further. Therefore, while reliable high density record is possible, it can contribute to improvement in the productivity of an optical recording medium greatly.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304257

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

B41M 5/26

G11B 7/24

516

7215-5D

9121-2H

B41M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平6-98500

(22) 出願日 平成6年(1994)5月12日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 松澤 洋子

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(72) 発明者 市村 國宏

神奈川県横浜市緑区藤ヶ丘2丁目23番16号

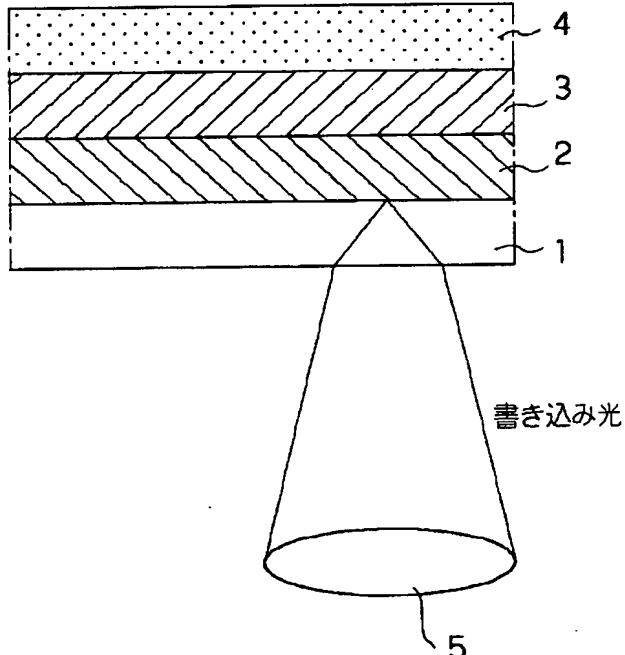
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】光記録媒体及び光記録再生装置

## (57) 【要約】

【構成】 透明基板1上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層2が形成されてなる、ヒートモード記録方式が採用される光記録媒体において、上記記録層を、ポルフィリン誘導体、前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子により構成する。

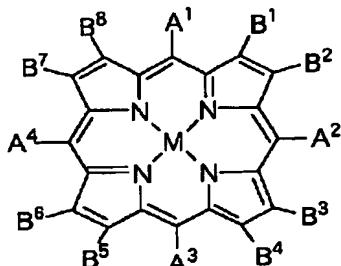
【効果】 青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ビットの破壊なしで高い変調度の信号再生ができる、しかもスピンコート法による記録膜の成膜が可能であり、加えてポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんどたない波長において書き込みが可能な光記録媒体が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、

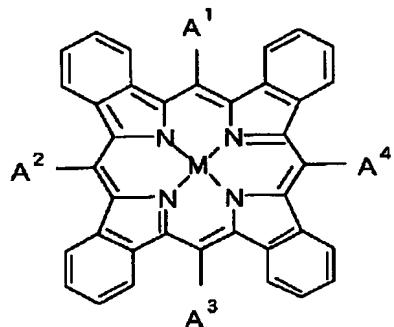
上記記録層は、化1で示されるポルフィリン誘導体、前



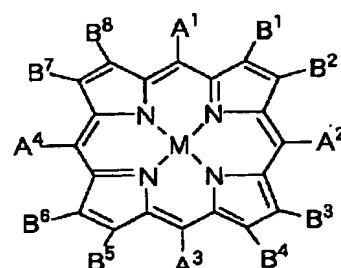
(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>～B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、アリル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

【請求項2】 ポルフィリン誘導体が、化2で示されるテトラベンゾポルフィンであることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

## 【化2】



(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。  
Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子を表す。)



(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>～B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、アリル基、シロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなることを特徴とする光記録媒体。

## 【化1】

【請求項3】 テトラベンゾポルフィンが、亜鉛錯体であることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体。

20 【請求項4】 400～500nmの記録波長で記録が行われることを特徴とする請求項1～請求項3いずれか記載の光記録媒体。

【請求項5】 レーザ光源、レンズ、光検出器よりなる光学ピックアップ装置と、該光学ピックアップ装置の対物レンズと対向して配置される光記録媒体より構成される光記録再生装置において、  
上記レーザ光源のレーザ波長が、400～500nmであり、

上記光記録媒体が、透明基板上に、化3で示されるポルフィリン誘導体、前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなる記録層が形成されてなるものであることを特徴とする光記録再生装置。

## 【化3】

【産業上の利用分野】本発明は、光学的に情報の記録、再生が行われる光記録媒体及び光記録再生装置に関するものであり、特に有機色素を記録材料とする光記録媒体の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザー光の照射により情報の記録再生を行なう光記録媒体は、磁気記録媒体等と比較してトラック幅を狭くすることができ、高密度記録が可能であることから、大量情報保存用の記録媒体として注目され、記録情報量の向上を図るべく盛んに研究が行われている。

【0003】一般に、このような光記録媒体に対して記録、再生を行なうレーザー光としては、赤～赤外領域のものが用いられ、これに対応した記録媒体が広く普及している。例えば、追記型の光記録媒体（いわゆるCDWO: CD write once）のようなユーザーによる書き込みが可能であるディスク状光記録媒体もその一例である。

【0004】このCDWOは、基板上に例えば有機色素等よりなる記録層が形成された構成とされ、通常、ヒートモードで信号記録が行われる。すなわち、記録層にレーザ光を照射すると、有機色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってピットが形成される。そして、このピットは、レーザ光を照射したときの、当該ピットが形成された部分と形成されていない部分との反射率の差によって検出される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のCDWOでは記録用のレーザ光と再生用のレーザ光の波長は同一とされているが、この場合、長期に亘る再生を行なうと、再生用レーザ光による記録ピットの破壊もしくは記録層材料の光劣化の虞れがある。

【0006】このような再生用レーザ光による記録ピットの破壊、記録層材料の光劣化を防止するために、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長は異なる方が望ましい。

【0007】また、レーザ光において、レーザスポットの最小径はその波長に依存し、波長の短いレーザ光程レーザスポットを小さくできる。したがって、赤～赤外線領域の波長の長いレーザ光ではレーザスポットの小径化に制限があり、一定面積に記録される情報量を増加させるためには、いわゆる超解像の様な工夫が必要である。

【0008】このような工夫なしで記録情報量を増加させるには、レーザ光そのものを例えば青色光領域（波長400～500nm）にまで短波長化する必要がある。

【0009】さらに、従来のCDWOは感度が低く、高

速記録再生に対応するために高感度化が望まれる。

【0010】すなわち、CDWOでは、信頼性の向上及び高密度記録化に向けて、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめること、レーザ光を例えれば青色光領域にまで短波長化すること、そして記録層の感度を上げることが課題として提示される。

【0011】これら課題を解決し得る材料の1つとして、ポルフィリンがある。ポルフィリンは、中心金属に原子団が配位した構造の金属錯体であり、最低38個のπ電子を含む（このπ電子の数は置換基によって増加する）。

【0012】このポルフィリンでは、分子吸光スペクトルにおいて、その16員環（18個π電子系）に由来した、ソーレー帯（soret帯）と称される吸収帯を短波長側に有している。このソーレー帯は、数十万ともいわれる非常に大きな分子吸光係数を有しており、この大きな吸収帯を利用してすることで青色光領域での高感度な光記録が可能である。

【0013】またこのポルフィリンを用いた記録層では、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ピットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生できることが確認されており、信頼性の高い高密度記録用の記録材料として期待される。

【0014】しかし、ポルフィリンは、その構造の対称性から結晶化し易く、溶剤に溶け難い。このため、溶液としてスピンコートするのが困難であり、記録層として成膜するにあたっては、真空装置等の大掛かりな装置を必要とする真空蒸着法によらなければならない。このため、生産性の向上に不利であるといった問題がある。

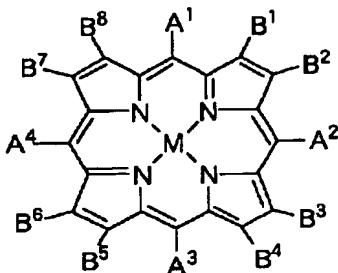
【0015】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ピットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生することができ、しかもスピンコート法による記録層の成膜が可能な光記録媒体及びそれを適用する光記録再生装置を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の光記録媒体は、透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されており、上記記録層は、化4で示されるポルフィリン誘導体、前記ポルフィリンに対して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなることを特徴とするものである。

【0017】

【化4】



(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>、B<sup>1</sup>～B<sup>8</sup>は水素、フェニル基、アルキル基、シクロ環等の炭化水素化合物を示す。  
あるいは、B<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合していてもよい。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子である。)

【0018】本発明が適用される光記録媒体は、例えば図1にしめした様な構造を有するものである。すなわち、基板1上に記録層2及び反射層3を順次成膜し、さらにその上に保護層4を形成してなるものである。この光記録媒体では、記録層2にレーザ光5を照射することによって発生する熱によってピットを形成する、ヒートモード方式によって記録が行われる。

【0019】本発明では、このような光記録媒体の記録層を、ポルフィリン誘導体、前記ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子によって構成することとする。

【0020】ポルフィリン誘導体は、上記化4の構造式で表されるものであり、波長400～500nmの青色光領域に、ソーレー帯と称される強く鋭い吸収帯を有している。

【0021】ポルフィリン誘導体を含有する光記録層では、この大きな吸収帯を利用して青色光領域での高感度な光記録が可能である。また、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ピットの破壊なしで高い変調度をもって信号再生することができる。したがって、信頼性の高い高密度記録がなし得る。

【0022】本発明では、光記録層を、このようなポルフィリン誘導体と、該ポルフィリン誘導体に対して配位能を持つ分子化合物及び高分子によって構成する。これは、スピニコート法による記録層の形成を可能ならしめるためである。

【0023】すなわち、ポルフィリン誘導体は、その構造の対称性から結晶化しやすくそれだけでは溶剤に溶け難い。

【0024】このポルフィリン誘導体を、配位能を持つ分子化合物及び高分子とともに溶剤(沸点のある程度低い有機溶媒)に溶解させると、ポルフィリンが結晶化す

ることなく良好な溶解性で溶解する。そして、このようにな調製された色素溶液を基板上にスピニコートすると、ポルフィリン同士のスタックのない分散性に優れた記録層が形成される。

【0025】また、このようにして形成された光記録層は、ポルフィリン誘導体の中心金属に上記配位能を有する分子化合物が配位しており、これによってソーレー帯の吸収波長が長波長側にシフトする。このため、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可能になる。

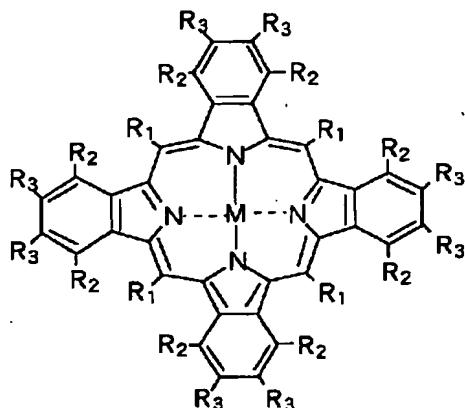
【0026】すなわち、ポルフィリン誘導体の中心金属に配位子が配位するとポルフィリンの紫外一可視吸収スペクトルに変化が現れることは良く知られたことである。その変化は、特に上述のソーレー帯に顕著に現れ、ソーレー帯が若干長波長側にシフトし、その分子吸光係数が増加する。

【0027】したがって、ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子化合物が共存する記録層では、このようなポルフィリン誘導体の配位子が配位することによるソーレー帯の長波長シフト及び分子吸光係数の増大を利用することによって、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長に吸収を持たせることができ、レーザ光波長の選択の自由度が広がるといった副次的効果が得られる。

【0028】なお、ポルフィリン誘導体としては、ポルフィリン骨格を有するものなら何れでも良い。例えば、化4のB<sup>n</sup>～B<sup>n+1</sup>(n:1,3,5,7)がC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>で環状に結合した、化5で示されるポルフィリン誘導体、特に、化6で示されるテトラベンゾポルフィンが好ましい。中でもテトラベンゾポルフィンの亜鉛錯体が好適である。

【0029】

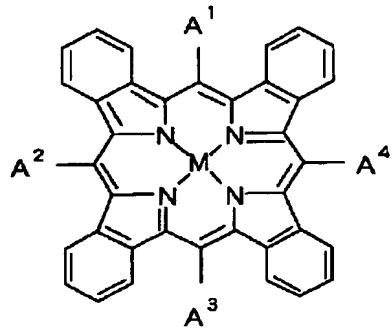
【化5】



(但し、R<sub>1</sub>はH、-、-、-、-CH<sub>3</sub>等あるいは、アルキル基、アリール基等を示し、R<sub>2</sub>はH、-CH<sub>3</sub>、7メチル基等を示し、R<sub>3</sub>はH、アルキル基、アリール基、ハロゲン、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>等を示す。  
MはZn、Mn、Co、Fe、Ni、Cu、Pd等の2価のとなりうる金属である。)

## 【0030】

## 【化6】



(ただし、式中A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は水素、フェニル基を示す。Mは2個もしくは4個のプロトン、または1個の金属原子を表す。)

【0031】また、配位能を有する分子化合物としては、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、1-メチルピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン等のピリジン誘導体、1-メチルイソキノリン、3-メチルイソキノリン等のキノリン誘導体、パラメチルフェノール、パラメトキシフェノール等のフェノール誘導体等が挙げられる。これら分子化合物は、いずれもポルフィリンの中心金属に軸配位する。

【0032】なお、ポルフィリン誘導体、配位能を有する分子化合物、高分子の組成比は、ポルフィリン誘導体：配位能を有する分子化合物：高分子を構成するモノマー=1:50:50 (モル比) 以上、すなわち分子化

合物、高分子を構成するモノマーがともにポルフィリン誘導体に対して50倍以上のモル比で存在するよう設定することが好ましい。

【0033】高分子を、それを構成するモノマーがポルフィリン誘導体に対して50倍以上のモル比で存在するよう含有させることで、ポルフィリンをスタックさせずに記録層中に良好に分散させることができる。また、配位能を持つ分子化合物をポルフィリン誘導体に対して50倍以上のモル比で存在させることにより、ポルフィリン誘導体と配位子が良好に相互作用し、これによってソーラー帯の長波長化及び分子吸光係数の増大が達成される。

【0034】また、高分子を構成するモノマー：分子化合物は1:2 (モル比) 以下、すなわち高分子を構成するモノマーが分子化合物に対して1/2倍以上のモル比で存在するよう組成比を設定することが好ましい。高分子に対する分子化合物の量が多すぎると、分子化合物が析出する虞れがある。

【0035】なお、記録層には、ポルフィリン誘導体、配位能を持つ分子化合物、高分子の他に、耐光性向上の目的でヒンダードアミン類、ニッケル錯体等を30重量部以内の量、好ましくは0.1～10重量部添加しても良い。

【0036】以上のような記録層が形成される透明基板は、通常の光記録媒体に用いられているものが使用可能であり、例えば、ガラス、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等が挙げられる。

【0037】反射層も、通常の光記録媒体において用いられているものが使用可能であり、例えば、アルミニウ

ムの蒸着膜、金の蒸着膜などが挙げられる。

【0038】さらに、本発明の光記録媒体には、走行特性、耐光性、耐薬品性、耐摩耗性の向上のために、潤滑層および保護層を設けても構わない。保護層としては、紫外線硬化樹脂（例えば、商品名SD17、大日本インキ化学社製）をスピンドルコートし、紫外線照射によって硬化することで得られる紫外線硬化膜が適当である。また、上記光記録媒体への記録再生は、図2に示すような光学ピックアップ装置によって行われる。

【0039】すなわち、この光学ピックアップ装置は、レーザ光源11、コリメータレンズ12、整形プリズム13、対物レンズ14、1/4波長板15、偏光ビームスプリッター16、光検出器17よりなり、記録再生が行われる光ディスク18は上記対物レンズ14と対向して配置される。

【0040】この光学ピックアップ装置での記録は、レーザ光源11から発散されたレーザ光を、コリメータレンズ12、整形プリズム13、対物レンズ14を通過させることで円形に集光し、対物レンズ13と対向して配置された光ディスク18に照射することで行う。円形に集光されたレーザ光が照射された光ディスク18は、記録層に含有される色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってピットが形成される。

【0041】また、再生は、同様にして円形に集光したレーザ光を光ディスク18に照射し、この光ディスク18から反射した反射光を1/4波長板15、偏光ビームスプリッター16によって光検出器17に導き、この光検出器17でその光量変化を検出することで行う。光ディスク18の反射率は、ピットが形成された部分と形成されていない部分とで異なるので、反射光量の変化によってピットの有無が検出できることになる。

【0042】

【作用】ポルフィリン誘導体、該ポルフィリンに対して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなる記録層は、ポルフィリン誘導体が400～500nmの青色光領域に強く鋭い吸収を有していることから、この青色光領域で高感度な光記録がなされる。また、記録用レーザ光と再生用レーザ光の波長を異ならしめることで記録ピットの破壊なしで高い変調度の信号再生がなされる。

【0043】また、ポルフィリン誘導体は、配位能を有する分子化合物、高分子と一緒にあれば、結晶化することなく良好な溶解性で溶媒に溶解する。したがって、上記記録層は、大掛かりな装置が必要な真空蒸着法によらなくともスピンドルコート法によって形成し得る。

【0044】さらに、上記記録層では、ポルフィリン誘導体の中心金属に上記配位能を有する分子化合物が配位しており、これによってソーラー帯の吸収波長が長波長側にシフトする。このため、ポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんど持たない波長においても書き込みが可

能である。

【0045】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0046】本実施例で用いた透明基板及び記録層材料、反射層材料を示す。以下の実験例1～実験例3では、これら材料を用いて各種検討を行った。

【0047】基板：スライド硝子（松浪硝子社製、但し、ディスボーザ液、混酸、ミリポア水の順で洗浄した）

記録層材料：

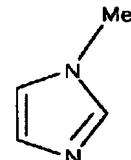
ポルフィリン誘導体：テトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体（Zn<sub>4</sub>(TPTP)；分子量877）  
配位子：2-メチル-イミダゾールまたは1-メチル-イミダゾール（1-MeIm, 2-MeIm；東京化成社製、分子量822）

高分子：ポリフェニルメタクリレート（PPhMA；ALDRICH社製、分子量162）

2-メチル-イミダゾール、1-メチル-イミダゾール及びポリフェニルメタクリレートの構造を化7、化8、化9にそれぞれ示す。

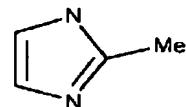
【0048】

【化7】



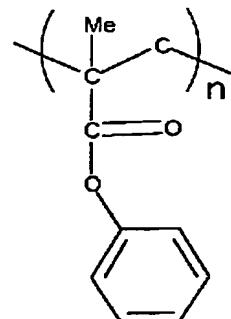
【0049】

【化8】



【0050】

【化9】



【0051】反射層材料：Au

【0052】実験例1

50 本実験例では、ポルフィリン誘導体（テトラフェニルテ

トランソルフィン亜鉛錯体)に高分子(ポリフェニルメタクリレート)を混合することによる分散効果を検討した。

【0053】テトラフェニルトランソルフィン亜鉛錯体とポリフェニルメタクリレートを表1に示す重量で計り採り、メチルエチルケトン300μlに溶解して色素溶液を調製した。

【0054】この色素溶液を、スピナー(MIKASA社製)を用いて回転数1000rpmで基板上にスピニコートした。そして、この色素溶液が塗布された基板を温度60℃の真空オーブン中に一昼夜放置して溶媒を完全に除去することで記録層を形成し、サンプルディスク(サンプルディスク1～サンプルディスク7)を作製した。

【0055】このようにして作製されたサンプルディスク1～サンプルディスク7について、記録層中におけるポルフィリン誘導体の分散状態を調べた。

【0056】分散状態は、これらサンプルディスク1～サンプルディスク7について紫外ー可視吸収スペクトルを観測し、その最大吸収波長λmax及びλmaxでの半値幅から評価した。

【0057】すなわち、一般に紫外ー可視吸収スペクトルは分子単独(希薄溶液中等)で測定した場合と分子凝

集団(固体膜等)で測定した場合とで異なるものとなる。分子凝集体でのスペクトルは、分子同士の相互作用によって新たな振動準位が生成し、分子単独でのスペクトルよりもブロードになる。さらに、分子凝集体でのスペクトルは分子単独でのスペクトルよりも長波長側にシフトするのが常である。

【0058】したがって、上記最大吸収波長λmax及びλmaxでの半値幅によって、最大吸収波長λmaxが短波長側にある程、またλmaxでの半値幅が狭い程、ポルフィリン誘導体がスタックせず記録層中に良好な状態で分散していると評価することができる。

【0059】なお、ここでは紫外ー可視吸収スペクトルは自記分光光度計(商品名U-3210、日立計測社製)を用いて観測した。

【0060】各サンプルディスクの最大吸収波長λmaxを色素溶液の組成とともに表1に示す。また、高分子を構成するモノマーのポルフィリン誘導体に対するモル比と最大吸収波長λmaxの関係を図3に、モノマーのポルフィリン誘導体に対するモル比と最大吸収波長λmaxでの半値幅の関係を図4に示す。

【0061】

【表1】

	Zn[TPTBP] (mg)	PPhMA (mg)	最大吸収波長 λmax (nm)
サンプルディスク1	10	0	446.2
サンプルディスク2	10	5	441.0
サンプルディスク3	10	10	444.6
サンプルディスク4	10	20	440.4
サンプルディスク5	10	40	439.2
サンプルディスク6	10	80	438.8
サンプルディスク7	10	160	438.4

【0062】図3を見てわかるように、最大吸収波長λmaxは高分子の組成比が大きくなる程、短波長側にシフトしており、また図4を見るとλmaxでの半値幅は高分子の組成比が大きくなる程狭くなる。

【0063】このことから、ポルフィリン誘導体は、高分子と混合することによってスタックが抑えられ、記録層中における分散性が改善されることがわかる。

【0064】そして、特に最大吸収波長λmax及びλmaxでの半値幅の変化は、高分子を構成するモノマーのモル比が50となったところで略飽和することから、ポルフィリン誘導体と高分子の組成比は、ポルフィリン誘導体:高分子を構成するモノマー=1:50以上、すなわちポルフィリン誘導体に対して高分子を構成するモノマーが50倍以上のモル比(テトラフェニルトランソルフィン亜鉛錯体とポリフェニルメタクリレートの場合では重量比で8倍以上)で存在するように設定す

れれば十分であることがわかる。

【0065】実験例2

本実験例では、配位能を持つ分子化合物(1-メチル-イミダゾール)を混合することによるポルフィリン誘導体(テトラフェニルトランソルフィン亜鉛錯体)の紫外ー可視吸収スペクトルの変化を検討した。

【0066】テトラフェニルトランソルフィン亜鉛錯体と1-メチル-イミダゾールを、表2に示す濃度でトルエンに溶解し、色素溶液(色素溶液1～色素溶液7)を調製した。そして、これら色素溶液について、紫外ー可視吸収スペクトルを観測した。色素溶液1～色素溶液7の紫外ー可視吸収スペクトルを図5に示す。また、この紫外ー可視吸収スペクトルの波長460nmでの吸光度を色素溶液の組成と併せて表2に示す。

【0067】

【表2】

	Zn[TPTBP] conc. (M)	1-Mel <sup>m</sup> conc. (M)	460nmでの吸光度 (nm)
色素溶液1	$8.2 \times 10^{-6}$	—	5.098
色素溶液2	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-8}$	5.082
色素溶液3	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-7}$	5.056
色素溶液4	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$	4.657
色素溶液5	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$	3.304
色素溶液6	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-4}$	2.814
色素溶液7	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-3}$	2.709

【0068】図5を見てわかるように、ソーレー帯は、1-メチル-イミダゾールの組成比によって波長、吸光度が変化する。

【0069】このことから、ポルフィリン誘導体溶液の紫外-可視吸収スペクトルは、配位能を持つ分子化合物を共存させることによって制御できることがわかる。

#### 【0070】実験例3

本実験例では、ポルフィリン誘導体（テトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体）、配位能を持つ分子化合物（2-メチル-イミダゾール）及び高分子（ポリフェニルメタクリレート）よりなる記録層の紫外-可視吸収スペクトル及び書き込み特性を検討した。

【0071】テトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体、2-メチル-イミダゾール及びポリフェニルメタクリレートを表3に示す重量で計り採り、メチルエチルケトン300μl（但し、2-メチル-イミダゾール

が80mgの系のみメチルエチルケトン400μl）に溶解して色素溶液を調製した。

【0072】この色素溶液を実験例1と同様にして基板上にスピニコートし、溶媒を除去して記録層を形成した。

【0073】そして、この記録層上に金を蒸着することで反射膜を形成し、サンプルディスク（サンプルディスク8～サンプルディスク13）を作製した。

【0074】これらサンプルディスクについて、紫外-可視吸収スペクトルを観測した。サンプルディスク8～サンプルディスク13の紫外-可視吸収スペクトルを図6に示す。また、最大吸収波長λ<sub>max</sub>での吸光度を色素溶液の組成とともに表3に示す。

#### 【0075】

#### 【表3】

	Zn[TPTBP] (mg)	PPhMA (mg)	2-Mel <sup>m</sup> (mg)	最大吸収波長λ <sub>max</sub> での吸光度
サンプルディスク8	10	80	0	0.5214
サンプルディスク9	10	80	5	0.5755
サンプルディスク10	10	80	10	0.6543
サンプルディスク11	10	80	20	0.7894
サンプルディスク12	10	80	40	0.7675
サンプルディスク13	10	80	80	0.7840

【0076】図6を見ると、紫外-可視吸収スペクトルは、2-メチル-イミダゾールの組成比が大きいサンプルディスク程、長波長側にシフトしており、吸光度が全体に上昇している。

【0077】このことから、実際の記録層においても、配位能を持つ分子化合物を共存させることによってポルフィリン誘導体の紫外-可視吸収スペクトルが制御できることがわかる。

【0078】そして、特にこの紫外-可視吸収スペクトルの変化は、2-メチル-イミダゾールのテトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体に対する重量比が4

40倍以上になったところで飽和していることから、ポルフィリン誘導体と配位能を有する分子化合物の組成比は、ポルフィリン誘導体：配位能を有する分子化合物=1:50（モル比）以上となるように、すなわち配位能を有する分子化合物がポルフィリン誘導体に対して50倍以上のモル比（テトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体と2-メチル-イミダゾールの場合、重量比で4倍以上）で存在するように設定すれば良いことがわかる。

【0079】なお、サンプルディスク13は、記録層が白濁してしまい、紫外-可視吸収スペクトルの観測が不

可能であった。これは、ポリフェニルメタクリレートに対して2-メチル-イミダゾールの混合量が過剰になり、よく分散できなかったために生じたものと思われる。したがって、高分子と配位能を有する分子化合物は、高分子を構成するモノマー：分子化合物=1:2 (モル比) 以下、すなわち高分子を構成するモノマーが分子化合物に対して1/2倍以上のモル比 (ポリフェニルメタクリレートと2-メチル-イミダゾールの場合、重量比で等量以上) で存在するように組成比を設定するのが好ましい。

【0080】次に、上記サンプルディスクのうちサンプルディスク12について、書き込みによる反射率スペクトルの変化を調べた。

【0081】なお、書き込み及びピットの生成の確認、ピットの生成による記録層の反射スペクトルの測定には図7に示すように、Arレーザ21、パルスジェネレータ22、音響光学変換器(AOM)23、試料部24に対向して配置された光学顕微鏡25、顕微分光光度計26及びCCDモニター27よりなる評価システムによつて行った。

【0082】ここで、Arレーザの波長は488nmであり、レーザ出力は14mWである。レーザ光照射前の反射スペクトル、レーザ光照射後の反射スペクトルを併せて図8に示す。

【0083】図8から、反射スペクトルがレーザ光照射前後で変化しており、ポルフィリン誘導体、配位能を有する分子化合物及び高分子よりなる記録層は、波長488nmのレーザ光によって書き込み可能であることが確認される。

【0084】なお、比較のため、記録層がテトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体のみよりなるサンプルディスク(比較ディスク1)及び記録層がテトラフェニルテトラベンゾポルフィン亜鉛錯体とポリフェニルメタクリレートよりなるサンプルディスク(比較ディスク2)の紫外-可視吸収スペクトルを図9、図10にそれぞれ示す。

【0085】このように比較ディスク1、比較ディスク2は、488nmにほとんど吸収を有しておらず、波長488nmのレーザ光では書き込み不可能である。

【0086】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の光記録媒体は、透明基板上に光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されており、上記記録層が、ポルフィリン誘導体、前記ポルフィリン誘導体に対

して配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなるので、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、また記録ピットの破壊なしで高い変調度の信号再生ができ、しかもスピンドル法による記録膜の成膜が可能で、さらにポルフィリン誘導体単独では吸収をほとんどもたない波長において書き込みが可能である。したがって、信頼性の高い高密度記録が可能であるとともに光記録媒体の生産性の向上に大きく貢献できる。

【図面の簡単な説明】

10 10 【図1】本発明を適用した光記録媒体の一構成例を示す模式図である。

【図2】光記録媒体に対して記録再生を行うための記録再生装置の一構成例を示す模式図である。

【図3】ポルフィリン誘導体と高分子よりなる記録層の高分子モル比と最大吸収波長 $\lambda_{max}$ の関係を示す特性図である。

【図4】ポルフィリン誘導体と高分子よりなる記録層の高分子モル比と $\lambda_{max}$ での半値幅の関係を示す特性図である。

20 20 【図5】ポルフィリン誘導体と配位能を有する分子化合物よりなる色素溶液において、配位能を有する分子化合物を各種混合量で混合した場合の紫外-可視吸収スペクトルを併せて示す特性図である。

【図6】記録層がポルフィリン誘導体、配位能を有する分子化合物及び高分子よりなる記録媒体において、分子化合物を各種混合量で混合した場合の紫外-可視吸収スペクトルを併せて示す特性図である。

【図7】光記録媒体について書き込み状況を評価するために用いた評価システムの構成を示す模式図である。

30 30 【図8】記録層がポルフィリン誘導体、配位能を有する分子化合物及び高分子よりなる光記録媒体の書き込み前後の反射率特性を併せて示す特性図である。

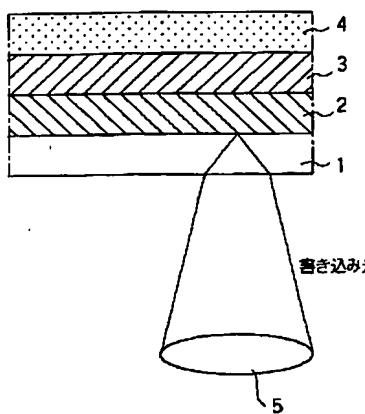
【図9】記録層がポルフィリン誘導体のみよりなる光記録媒体の紫外-可視吸収スペクトルを示す特性図である。

【図10】記録層がポルフィリン誘導体と高分子のみよりなる光記録媒体の紫外-可視吸収スペクトルを示す特性図である。

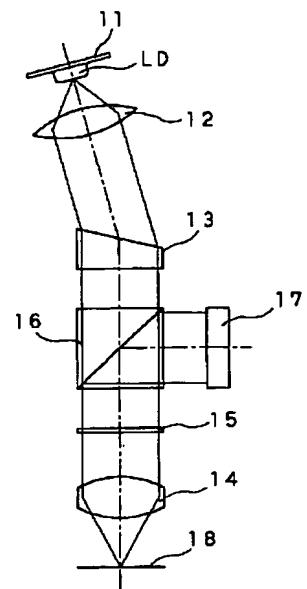
【符号の説明】

40 1 基板  
2 記録層  
3 反射層  
4 保護層

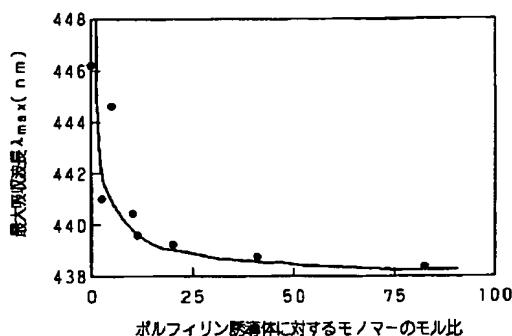
【図 1】



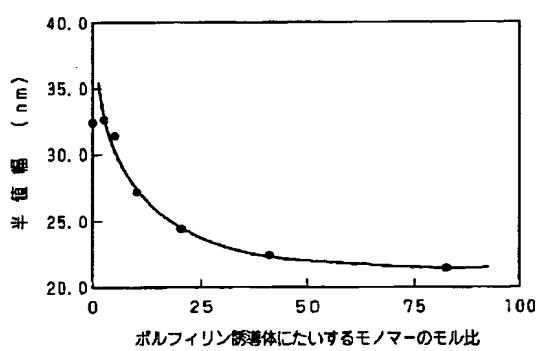
【図 2】



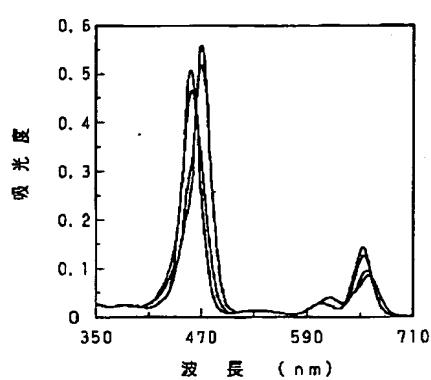
【図 3】



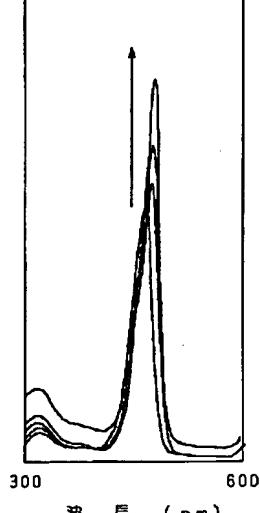
【図 4】



【図 5】

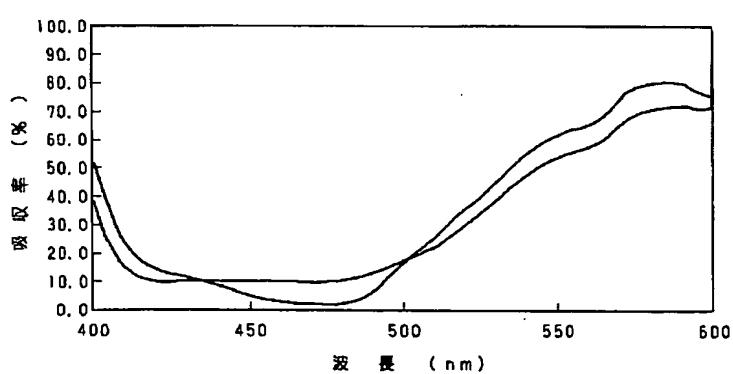


吸光度

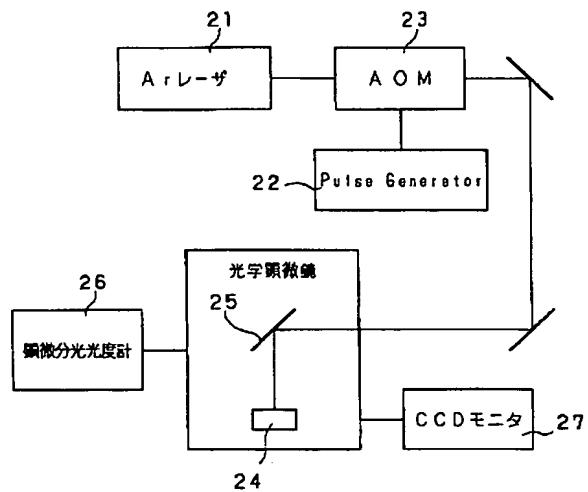


波長 (nm)

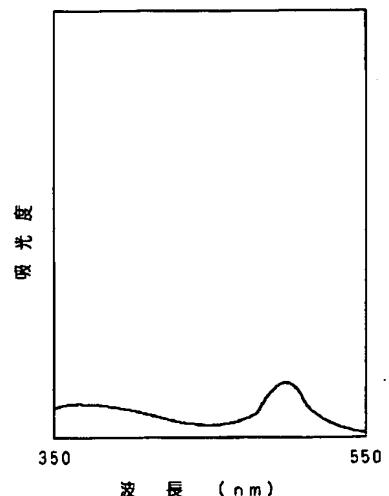
【図 8】



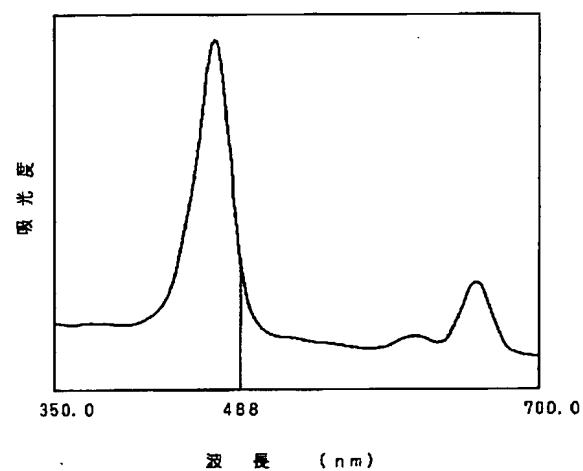
【図 7】



【図 9】



【図 10】



記録層がポルフィリン誘導体と高分子のみよりなる光記録媒体の吸収スペクトラル